

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-202928

| | | | |
|-------------------------|-------|---------|----------------------|
| ⑬ Int. Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑭ 公開 平成2年(1990)8月13日 |
| C 08 J 7/00 | 3 0 5 | 8720-4F | |
| // C 08 J 5/18 | C F G | 8720-4F | |
| C 08 L 77/00 | C F G | 7310-4F | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 耐熱性高分子成形品及びその製造法

⑯ 特 願 平1-25980

⑰ 出 願 平1(1989)2月2日

⑱ 発 明 者 東 雲 修 身 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

⑲ 出 願 人 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱性高分子成形品及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリアミド成分とポリシロキサン成分とのブロックもしくはグラフト共重合体からなり、少なくともポリシロキサン成分の一部が架橋していることを特徴とする耐熱性高分子成形品。

(2) ポリアミド成分とポリシロキサン成分とのブロックもしくはグラフト共重合体からなる成形品に、放射線を照射して少なくともポリシロキサン成分の一部を架橋させることを特徴とする耐熱性高分子成形品の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐熱性や寸法安定性が改善されたポリアミド系の高分子成形品及びその製造法に関するものである。

(従来の技術)

ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610等の

ポリアミド及びこれらを主成分とする各種共重合ポリアミドは高融点で、高結晶性であると共に機械的特性も良いので、繊維、フィルム、容器等の成形品として多くの分野に使われていることは周知のとおりである。ところが、近年、電気・電子機器産業、自動車産業、航空機産業等の発展にともなって耐熱性や寸法安定性のより優れたものが要求されるようになってきた。

この耐熱性や寸法安定性の向上を図るために、他の耐熱性高分子をブレンドしたり、アロイ化する等の方法がとられており、さらには分子中に芳香族成分を導入してポリアミド自体を改質する方法も考えられ、このポリアミド自体を改質する方法も一部はすでに実用化されている。

例えば、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド、ポリ-m-フェニレンイソフタルアミドなどの芳香族ポリアミドから繊維その他の成形品を得ることは大きな成功例の一つといえる。

一方、熱可塑性のポリアミドから成形品を製造した後、ポリアミド自体を架橋してポリアミド分

子を固定化することも有効な手段の一つである。

例えば、次のような方法がある。

①ポリアミドにイソシアネート、エポキシ、メチロール等の反応性の基を有する化合物を配合しておき、ポリアミド末端のアミノ基やカルボキシル基とこれらの基を反応させて架橋させる。

②あらかじめ不飽和基（二重結合）を分子中に導入しておき、成形以降の任意の段階でこの不飽和基を熱、光、触媒、電離性放射線等によって付加重合させる。

ところが、前記①、②の方法を採用する場合、繊維やフィルムとして有用で、融点（軟化点）や結晶性の高い熱可塑性ポリアミドにおいては次のような問題が生じる。

すなわち、①の場合、一般にイソシアネート、エポキシ、メチロール等の基を持つ化合物（架橋剤）は、ポリアミドを熔融成形する時に加えられるが、これらの基は反応性に富むので繊維やフィルム等に加工する際、成形温度が高くなるため重合が起こってしまい、ゲル化あるいは難流動化し、

成形加工性を著しく低下させる。また、繊維やフィルムの製造にとって重要な工程である延伸を困難にする。②の不飽和基をあらかじめポリアミドに導入しておく場合も、ポリアミドを生成（重縮合）する時は220℃以上のような高温であるため、この重縮合の段階で不飽和基の付加重合が起こってしまい、前記①の場合と同様の現象が起こる。

また、このような問題を避けるには低温で実施できる溶液重縮合法及び溶液成形法を採用すればよいのであるが、工程の複雑化や製造コストアップ等の問題が生ずる。

（発明が解決しようとする課題）

このように分子間の架橋を利用する方法は、低融点のポリアミドにしか適用され得ないのが実状であり、繊維、フィルム及びその他の成形品として有用な高融点で高結晶性のポリアミドに対しては適用できないのが実情である。

そこで、本発明の課題は、耐熱性、寸法安定性がより改善された高融点で高結晶性のポリアミド成形品と、該成形品を容易に製造することができ

る方法を提供しようとするものである。

（課題を解決するための手段）

本発明者は耐熱性、寸法安定性がより改善された高融点で高結晶性のポリアミド成形品を得るために種々検討した結果、ポリアミド成分とポリシロキサン成分とのブロックもしくはグラフト共重合体からなる成形品に、放射線を照射して少なくともポリシロキサン成分の一部を架橋してやると、ポリシロキサン成分はポリアミド重縮合時の高温に耐え、しかも放射線によって比較的容易に架橋反応をするので、前記目的に達する成形品が生産性良く得られることを見出し、本発明に到った。

すなわち、本発明の要旨は次の通りである。

- (1) ポリアミド成分とポリシロキサン成分とのブロックもしくはグラフト共重合体からなり、少なくともポリシロキサン成分の一部が架橋していることを特徴とする耐熱性高分子成形品。
- (2) ポリアミド成分とポリシロキサン成分とのブロックもしくはグラフト共重合体からなる成形品に、放射線を照射して少なくともポリシロキサン

成分の一部を架橋させることを特徴とする耐熱性高分子成形品の製造法。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において「ポリアミド成分」のポリアミドとは熔融重合及び熔融成形可能なポリアミドを意味し、その重合成分としてエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、ビス（*p*-アミノシクロヘキシル）メタン等のジアミン成分、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等のジカルボン酸成分、 ϵ -アミノカプロン酸、 ω -アミノドデカン酸、*m*-アミノベンゼンカルボン酸、*p*-アミノベンゼンカルボン酸等のアミノカルボン酸成分、場合によっては少量のトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の3官能以上の成分を適宜組み合わせ得られたものである。好ましい具体的なポリ

アミドとしては、ナイロン6、ナイロン8、ナイロン12、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン64及びこれらを主成分とするポリアミドが挙げられる。これらは比較的高融点で、高結晶性ポリアミドであり、本発明の趣旨が特に生かせるものである。

次に、本発明における「ポリシロキサン成分」のポリシロキサンとは、下記一般式(1)



(但し、式中 R_1 、 R_2 は炭素原子数10以下のアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を示す。)

で表わされる構造単位を有する高分子の総称であり、特に好ましいポリシロキサンとしてはポリジメチルシロキサン及びポリメチルフェニルシロキサンが挙げられ、これらは耐熱性に優れており、放射線により容易に架橋する。

本発明の成形品においては、上記ポリアミド成

分とポリシロキサン成分とがブロック状もしくはグラフト状に共重合しており、これらは分子の末端に1個もしくは2個のアミド形成性の官能基を持つポリシロキサン成分をポリアミドの形成(重縮合)時に、任意の段階で添加してポリアミドと共重縮合させることによって製造することができる。ここでポリシロキサン成分におけるアミド形成性の官能基としてはアミノ基、カルボキシル基及びアルコキシカルボニル基等の基が挙げられる。そして、ポリアミド成分とポリシロキサン成分の割合は重量で99~70:1~30、より好ましくは98~80:2~20とすることが成形性(加工性)や放射線照射による架橋効果という点で好ましい。

本発明の高分子成形品は、少なくともポリシロキサン成分の一部が架橋した構造となっていればよく、架橋は必ずしも不溶不融の状態にまで高分子が網目状の構造をとる必要はない。つまりフィルムや繊維を構成する高分子のうちのポリシロキサン成分の少なくとも一部が架橋しておれば、得られる成形品は耐熱性で寸法安定性が良好となる。

次に本発明の成形品は、ポリアミド成分とポリシロキサン成分とのブロック状もしくはグラフト共重合体からなる成形品に、放射線を照射する方法によって容易に製造することができる。

放射線としては電子線、アルファ線、ガンマ線等が挙げられ、特に電子線が好ましく用いられる。これらの放射線の照射線量としては2~60Mrad、特に3~40Mradが好ましい。照射線量が多すぎると成形品の物性がかえって低下することがあるので好ましくない。また、特に電子線を用いる場合、電子線の到達深度は加速電圧に比例して直線的に増加するので、成形品の厚さや太さに応じて加速電圧を調節することが好ましく、200 μ m以下の厚さや太さでは加速電圧は10~10,000KV、特に50~5,000KVが好ましい。照射時の温度は、成形品を構成する重合体のガラス転移温度によって変わるが、ガラス転移温度より20℃程度低い温度からガラス転移温度より60℃程度高い温度までの領域で行うのがよい(特にフィルムや繊維のように薄いものや細いものに対してはあまり高温にしないよ

う注意を要する)。実用的な温度は30~150℃である。温度が高いほど照射に要する時間は短かくてよいが、あまり高温になると架橋が十分に進んでいない段階では成形品の寸法変化が起こったり、結晶化が進みすぎたりして好ましくない。照射は空气中、窒素やアルゴン等の不活性ガス中あるいは真空中で行うことができるが、空气中で行うのが実用的である。

(実施例)

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

実施例1~2及び比較例1

ナイロン66塩(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸とから製造された塩)96重量部、数平均分子量2,000で両末端がアミノ基であるポリシロキサン4重量部、アジピン酸0.3重量部及び水30重量部をポリアミド重縮合用攪拌機付きのバッチ式反応器に仕込み、次いで、窒素中で内温が230℃になるまで加熱し、水蒸気を放出しながら圧力を18kg/cm²に保って4時間反応させた。その後、

徐々に放圧して1時間の間に反応器の内圧を常圧に戻し、この間に内温を275℃まで上げた。常圧に戻してからさらに1時間反応させてほぼ白色のポリアミド成分とポリシロキサン成分とからなるブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体のペレットをエクストルーダー型熔融押出機に供給し、280℃でリップ巾200mm、リップ間隔0.6mmのTダイから押出し、押出した熔融膜状物を0℃に保ったキャストイングローラで冷却固化して未延伸フィルムを得た。

次いで、テンター方式の同時2軸延伸装置を用いて120℃で縦・横それぞれ3.0倍に延伸し、さらに、235℃で、縦・横ともに弛緩率3%で熱処理した後、トリミングして20m/minの速度で巻き取り、厚さ10μm、巾300mmの延伸フィルムを得た。

これらの製膜・延伸操作において切断の問題はなく、操業性は良好であった。また、延伸フィルムは良好な外観を示した。

次いで、得られた延伸フィルムに、照射温度100

℃で、加速電圧750kVの電子線を照射した。(1秒当りの吸収線量は1Mradであった。)

実施例3～4及び比較例2

実施例1、2においてポリシロキサン成分として、数平均分子量2,000で片末端に2個のアミノ基を有するポリジメチルシロキサンを用いた他は実施例1と同様にして、グラフト共重合体を製造し、延伸フィルムを製造し、電子線照射を行った。比較例3～5

ナイロン66ホモポリマーを用いて、実施例1と同様にして、延伸フィルムを製造し、電子線照射を行った。

各例における高分子の構造、照射線量とフィルムの乾熱収縮率(180℃×5分処理)との関係を第1表に示す。(なお、MD方向はフィルムの縦方向、TD方向はフィルムの横方向を示す。)

第1表

| | 高分子の構造 | 照射線量 (Mrad) | フィルムの乾熱収縮率% | |
|------|--------------|----------------|-------------|------|
| | | | MD方向 | TD方向 |
| 実施例1 | (カック共重合タイプ) | 10 | 0.3 | 0.3 |
| 実施例2 | | 15 | 0.1 | 0.1 |
| 比較例1 | | 0 | 1.7 | 1.8 |
| 実施例3 | (グラフト共重合タイプ) | 10 | 0.2 | 0.3 |
| 実施例4 | | 15 | 0.1 | 0.1 |
| 比較例2 | | 0 | 1.9 | 2.0 |
| 比較例3 | (ポリアミドタイプ) | 10 | 1.2 | 1.5 |
| 比較例4 | | 15 | 1.2 | 1.5 |
| 比較例5 | | 0 | 1.3 | 1.6 |

第1表から明らかなように、本発明の成形品は耐熱性及び寸法安定性に優れていることが分かる。

(発明の効果)

本発明によれば、耐熱性に優れており、寸法安定性の良いポリアミド系高分子成形品が提供される。

また、本発明の方法によれば、上記成形品を生産性良く製造することができる。

特許出願人 ユニチカ株式会社

PAT-NO: JP402202928A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02202928 A

TITLE: HEAT-RESISTANT POLYMER MOLDING AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: August 13, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHINONOME, OSAMI

INT-CL (IPC): C08J007/00, C08J007/00 , C08J005/18 , C08L077/00

US-CL-CURRENT: 525/431

ABSTRACT:

PURPOSE: To facilitate the formation of a heat-resistant polymer molding of improved dimensional stability by cross-linking a molding comprising a block or graft copolymer of a polyamide component with a polysiloxane component by irradiation.

CONSTITUTION: The purpose molding is obtained by irradiating a molding comprising a block or graft copolymer of a polyamide component with a polysiloxane component to crosslink at least part of the polysiloxane component. The polyamide of said polyamide component means a melt-polymerizable and melt-**moldable** polyamide, and desirable examples thereof include **nylon** 6, **nylon** 8 and **nylon** 12. These polyamides have relatively high melting points and are highly crystalline. Examples of the polysiloxanes of the polysiloxane components which are particularly desirable include polydimethylsiloxane and polymethylphenylsiloxane, and these polysiloxanes have excellent heat resistance and can be easily crosslinked by irradiation.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (2):

CONSTITUTION: The purpose molding is obtained by irradiating a molding comprising a block or graft copolymer of a polyamide component with a polysiloxane component to crosslink at least part of the polysiloxane component. The polyamide of said polyamide component means a melt-polymerizable and melt-**moldable** polyamide, and desirable examples thereof include **nylon** 6, **nylon** 8 and **nylon** 12. These polyamides have relatively high

melting points and are highly crystalline. Examples of the polysiloxanes of the polysiloxane components which are particularly desirable include polydimethylsiloxane and polymethylphenylsiloxane, and these polysiloxanes have excellent heat resistance and can be easily crosslinked by irradiation.